

PTO: 2003-1751

Japanese Published Unexamined Patent Application (A) No. 02-311438, published December 27, 1990; Application Filing No. 1-128681, filed May 24, 1989; Inventor(s): Kazuya Ooharu et al.; Assignee: Asahi Glass Corporation; Japanese Title: Novelty Fluorine-Containing Compound and Manufacturing Method Thereof

NOVELTY FLUORINE-CONTAINING COMPOUND AND
MANUFACTURING METHOD THEREOF

CLAIM(S)

- 1) A novelty fluorine-containing compound expressed by formula
 $\text{CF}_2\text{XCFYOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ (In the formula, X and Y can be different or the same and is selected out of halogen group excluding fluorine.)
- 2) A novelty fluorine-containing compound, as cited in Claim 1, wherein X and Y are both chlorine atoms.
- 3) A method to manufacture a novelty fluorine-containing compound expressed by $\text{CF}_2\text{XCFYOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ and characterized by its decomposing $\text{CF}_2\text{XCFYOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(=\text{O})\text{Z}$ (In the formula, X and Y may be the same or different and is selected out of halogen group excluding fluorine. Z is F or OM, and M is selected of K and Na.).
- 4) A novelty fluorine-containing compound, as cited in Claim 3, wherein X and y are both chlorine atoms.
- 5) A method to manufacture $\text{CF}_2\text{XCFYOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$, wherein a dehalogenating agent such as zinc is reacted to
 $\text{CF}_2\text{XCFYOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$.
- 6) A method to manufacture $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$, as cited in Claim 5, wherein X and Y are both chlorine atoms.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

(Field of Industrial Application)

The present invention pertains to a fluorine-containing compound and a manufacturing method thereof as well as a method to manufacture $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ using said method.

(Prior Art)

1,2-dichloro-1, 1, 2, 4, 4, 5, 5, 6, 7, 7 – decafluoro-3-oxa-6-heptene ($\text{CF}_2\text{ClCFCIOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$) is a novelty chemical compound that has never been introduced in any document and can be a precursor for a compound ($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$, 1, 1, 2, 4, 4, 5, 5, 6, 7, 7- decafluoro-3-oxa-1.6-heptadiene) having a double bond of two types of compound each reacting differently.

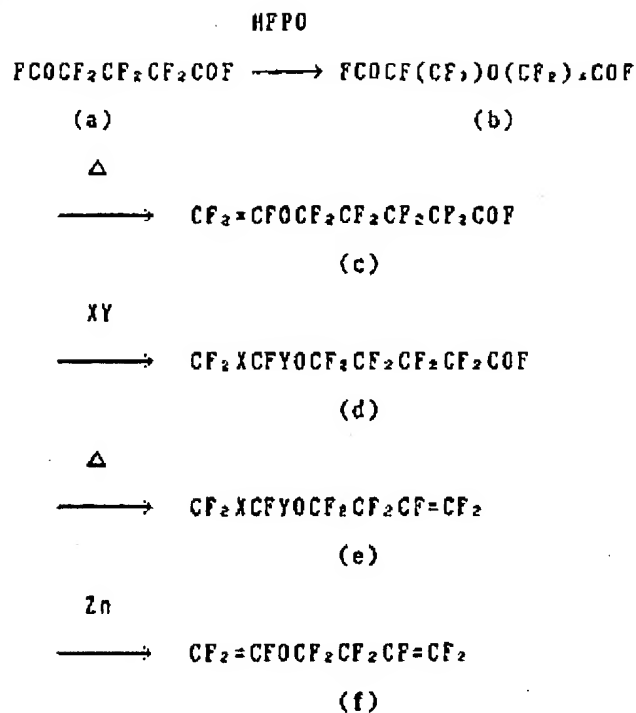
(Problems of the Prior Art to Be Addressed)

The prior art synthesizing method for $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ used thermal decomposition of dipotassium of dicarboxylic acid that is disclosed in the document (J. org. Chem., 34, 1841, 1969). With this method, however, an inseparable metamer $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_3$ is produced as a side product from distillation, so it was difficult to produce high purity product.

(Means to Solve the Problems)

Accordingly, first, the present invention attempts to present a novelty fluorine-containing compound expressed by the formula $\text{CF}_2\text{XCFYOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ (In the formula, X and Y can be the same or different and is selected out of halogen group excluding fluorine.). Second, the present invention attempts to present a method to manufacture a novelty fluorine-containing compound expressed by $\text{CF}_2\text{XCFYOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ and characterized by its thermally decomposing $\text{CF}_2\text{XCFYOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(=\text{O})\text{Z}$ (In the formula, X and Y may be the same or may be different and is selected out of halogen group excluding fluorine. Z is F or OM, and M is selected out of K and Na.). Third, the present invention attempts to present a method to manufacture a novelty compound expressed by $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ characterized by its being dehalogenated by reacting a dehalogenating agent, such as zinc, to a compound expressed by $\text{CF}_2\text{XCFYOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ (In the formula, X and Y can be the same or different and is selected out of halogen excluding fluorine.).

The novelty fluorine-containing compound can be, for example, synthesized as follows:



More specifically, after perfluoroglutaryl fluoride (a) is reacted to hexafluoropropylene oxide (HFPO) by 1 mole, the product is put to vapor-phase thermal decomposition to partially decompose by heat (c). The double bond is protected by halogen and further put to thermal decomposition to produce a novelty fluorine-containing compound (2). Then, by reacting this compound to a dehalogenating agent such as zinc, a fluorine-containing monomer can be produced.

In the synthesizing method of (b), as explained in the document (J. Org. Chem., 34, 1841, 1969), perfluoroglutaryl fluoride (a) can be produced by reacting 1 mol of hexafluoropropylene oxide (HFPA) to a metal fluoride in the polar solvent. At this time, the polar solvent used is, for example, acetonitrile, diethylene

glycol dimethyl ether, or 1, 4 dioxane. The reaction temperature is 50 - 30°, more preferably, 20 - 2°C.

By putting (b) to vapor-phase thermal deposition at 250-400°C, more preferably, 280 - 350°C, (c) can be produced. If the reaction temperature is low, the conversion rate will be low, and if it is high, the amount of the decomposed product will be increased.

Also, by reacting c) to halogen in the presence of solvent or non-solvent at 0 - 100°C, (d) can be quantitatively produced.

The novelty fluoride-containing compound (e) can be produced by thermal decomposition of (d) or by thermal decomposition of carboxylic acid alkali salt produced by reacting (d) to alkali hydroxide.

As to (e), a fluorine-containing monomer (f) can be produced by putting it to dehalogenation reaction using a dehalogenating agent such as zinc in the polar solvent. As to the solvent for the reaction, for example, diglyme [T. Note: Spelling assumed for not being able to locate in dictionaries.), 1, 4 dioxane, or methanol is preferred. As to the dehalogenating agent, besides zinc, sodium, iron, and mercury can be cited, but in terms of reaction speed and cost, zinc is preferred. The mol ratio of dehalogenating agent is 2 – 6 times of (e), more preferably, 3 – 4 times. The reaction temperature is 20 - 150°C, more preferably 30 - 100°C.

(Embodiment Example)

Embodiment Example 1

Sufficiently dried $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COONa}$ 435g (1.00 mol) is put in a 1,000 ml flask and thermally decomposed under reduced pressure at 260°C for 8 hours to condense the reaction product into a -78°C trap. After distillation, pure $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 332 g was produced (95% yield).



b. p. 124°C , ^{19}F -NMR (δ ppm, CFCl_3 reference, in CDCl_3)

a: -71.2

b: -77.2

c: -84.8

d: -120.8

e: -190.4

f: -88.0

g: -104.8

Coupling constant (Hz)

$$J^{\text{e}}\text{F}^{\text{f}} = 39$$

$$J^{\text{e}}\text{F}^{\text{g}} = 118$$

$$J^{\text{f}}\text{F}^{\text{g}} = 51$$

Result of measuring the elements

F: 54.60%; C: 20.60% (computed values: F= 54.44%, C: 20.65%)

(Embodiment Example 2)

To a 2,000 ml four-port flask equipped with an agitator, a circulation condenser, and a dropping funnel, zinc 460 g (7.03 mol) and 1,4 dioxane 900 ml were supplied and heated to 90°C. To this mixture, $\text{CF}_2\text{XCFYOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ by the amount of 628 g (1.80 mol) is gradually dropped. After dropping, it is circulated and brewed for 6 hours. After the product is extracted by distillation, pure $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ is produced by 311 g (yield 62%).

(Advantage of the Invention)

The novelty fluorine compound of the present invention comes with an advantage that it can be a precursor for a monomer having a double bond of 2 types of compounds each reacting differently.

Translations

U. S. Patent and Trademark Office

2/24/03

Akiko Smith

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-311438

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)12月27日

C 07 C 43/17
41/22
41/24

7419-4H

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全3頁)

⑮ 発明の名称 新規含フッ素化合物, その製造方法及び用途

⑯ 特 願 平1-128681

⑰ 出 願 平1(1989)5月24日

⑱ 発 明 者 大 春 一 也 神奈川県横浜市旭区柏町1-1-403

⑲ 発 明 者 金 子 勇 神奈川県大和市林間2-15-10

⑳ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

PTO 2003-1751

S.T.I.C. Translations Branch

明 細 書

1. 発明の名称

新規含フッ素化合物, その製造方法及び用途

2. 特許請求の範囲

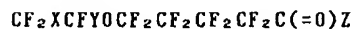
1. 一般式



(式中、X及びYは同一または相異なり、
フッ素を除くハロゲンから選ばれる。)
で表される新規含フッ素化合物

2. X, Yがともに塩素原子である請求項1
の新規含フッ素化合物

3. 一般式



(式中、X及びYは同一または相異なり、
フッ素を除くハロゲンから選ばれる。Zは
FまたはOMであり、MはK, Naから選
ばれる。)

を熱分解することを特徴とする

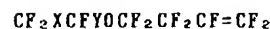


(式中、X及びYは同一または相異なり、
フッ素を除くハロゲンから選ばれる。)

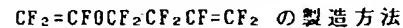
で表される新規含フッ素化合物の製造方法

4. X, Yがともに塩素原子である請求項3
の製造方法

5. 一般式



(式中、X及びYは同一または相異なり、
フッ素を除くハロゲンから選ばれる。)
と亜鉛等の脱ハロゲン化剤とを反応させて
脱ハロゲン化させることを特徴とする



6. X, Yがともに塩素原子である請求項5
の $CF_2=CFOCF_2CF_2CF=CF_2$ の製造方法

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、新規含フッ素化合物、その製造方
法及びそれを用いた $CF_2=CFOCF_2CF_2CF=CF_2$ の製
造方法に関するものである。

[従来の技術]

本発明の $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ (1,2-ジクロロ-1,1,2,4,4,5,5,6,7,7-デカフルオロ-3-オキサ-6-ヘプテン)は、文献未載の新規化合物であり、二種類の反応性の異なる二重結合を有する化合物($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$, 1,1,2,4,4,5,5,6,7,7-デカフルオロ-3-オキサ-1,6-ヘプタジエン)の前駆体となり得る。

[発明の解決しようとする問題点]

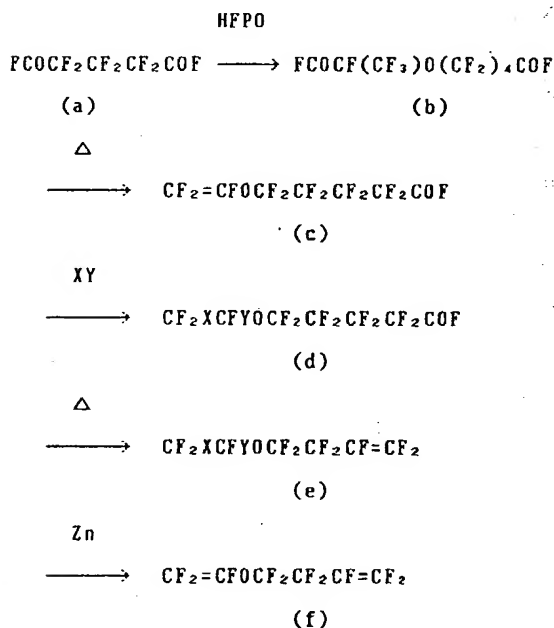
従来知られていた $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ の合成方法は、文献記載の(J. Org. Chem., 34, 1841(1969))ジカルボン酸のジカリウム塩の熱分解によるものであった。しかしこの方法では、蒸留等により分離不可能な異性体 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ を副生成物として生ずるために高純度のものは得られなかった。

[問題点を解決するための手段]

かくして本発明は、第一に、一般式 $\text{CF}_2\text{XCFYOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ (式中、X及びYは同一または相異なり、フッ素を除くハロゲンから選ばれる。)で表される新規含フッ素化合物を提供するもの

であり、第二に、一般式 $\text{CF}_2\text{XCFYOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(=\text{O})\text{Z}$ (式中、X及びYは同一または相異なり、フッ素を除くハロゲンから選ばれる。ZはFまたはOMであり、MはK, Naからえらばれる。)を熱分解することを特徴とする $\text{CF}_2\text{XCFYOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ (式中、X及びYは同一または相異なり、フッ素を除くハロゲンから選ばれる。)で表される新規含フッ素化合物の製造方法を新規に提供するものであり、第三に、一般式 $\text{CF}_2\text{XCFYOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ (式中、X及びYは同一または相異なり、フッ素を除くハロゲンから選ばれる。)と亜鉛等の脱ハロゲン化剤とを反応させて脱ハロゲン化させることを特徴とする $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ の製造方法を新規に提供するものである。

本発明の新規含フッ素化合物は例えば次のように合成することが出来る。



即ち、パーフルオログタリルフロリド(a)をヘキサフルオロプロピレンオキシド(HFPO)と1モルのみ反応させた後、気相熱分解を行い部分的に熱分解させた(c)を得、二重結合をハロ

ゲンで保護した後さらに熱分解を行うことによって新規含フッ素化合物(e)を得ることが出来る。また、この化合物を亜鉛等の脱ハロゲン化剤と反応させることにより含フッ素モノマーを得ることが出来る。

(b)の合成方法は、文献記載の通り(J. Org. Chem., 34, 1841(1969))パーフルオログタリルフロリド(a)を金属フッ化物の作用のもと極性溶媒中ヘキサフルオロプロピレンオキシド(HFPA)とを1モルだけ反応させることにより得ることが出来る。この時の極性溶媒としては、例えばアセトニトリル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1,4-ジオキサン等が挙げられる。反応温度は50~-30℃、好ましくは、20~-20℃である。

(b)を250~400℃、好ましくは280~350℃の温度範囲で気相熱分解することにより(c)を得ることが出来る。ここで、反応温度が低い場合には変換率が低くなり、また高い場合には分解生成物量が多くなる。

(c) を溶媒中または無溶媒中、0～100℃でハロゲンと反応させることにより (d) を定量的に得ることができる。

本発明の新規含フッ素化合物(e) は、(d) の気相熱分解、もしくは(d) と水酸化アルカリとを反応させて得られるカルボン酸アルカリ塩の熱分解により得ることが出来る。気相熱分解における反応温度は、400～550℃であり、またカルボン酸アルカリ塩の熱分解における反応温度は150～300℃、好ましくは200～280℃である。

更に、(e) は極性溶媒中、亜鉛等の脱ハロゲン化剤を用いて脱ハロゲン化反応をさせることにより、含フッ素モノマー(f) を得ることが出来る。この反応における溶媒は、例えばジグリム、1,4-ジオキサン、メタノール等が好ましく使用される。また、脱ハロゲン化剤としては、亜鉛の他にナトリウム、マグネシウム、スズ、銅、鉄、水銀等が挙げられるが、反応速度及び価格の点から亜鉛が好ましく使用される。また、脱ハロゲン化剤のモル比は、(e) の2～6倍、

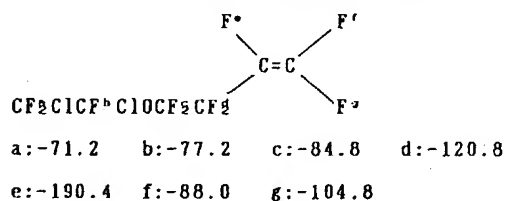
好ましくは3～4倍である。さらに反応温度は20～150℃、好ましくは30～100℃である。

[実施例]

実施例1.

十分に乾燥させた $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COONa}$ 435g (1.00mol) を1000mlのフラスコに入れ減圧下 260℃で8時間熱分解を行い、-78℃のトラップに反応生成物を凝縮させる。蒸留により純粋な $\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ を332g (95%収率) 得た。

b.p. 124℃, ^1F -NMR (δ ppm, CFCl_3 基準, CDCl_3 中)



カップリング定数(Hz)

$J_{\text{F}^*\text{F}'}=39$ $J_{\text{F}^*\text{F}^b}=118$ $J_{\text{F}'\text{F}^b}=51$

元素分析測定結果; F: 54.60%, C: 20.60%

(計算値; F: 54.44%, C: 20.65%)

実施例2.

攪拌機、還流コンデンサー、滴下ロートを備えた2000mlの四ツ口フラスコに亜鉛460g (7.03 mol)、1,4-ジオキサン900mlを入れ、90℃にする。そこへ $\text{CF}_2\text{XCFYOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 628g (1.80 mol) をゆっくり滴下する。滴下終了後6時間還流熟成する。蒸留により生成物を抜き出した後、精留により純粋な $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ を311g (62%収率) 得た。

[発明の効果]

本発明の新規含フッ素化合物は、反応性の異なる二種類の二重結合を有するモノマーの有効な前駆体となり得るという効果を有する。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮
代理人 安 西 篤 夫

